

# A fundamental research on cold mix asphalt modified with cementitious materials

**Doctoral Thesis****Author(s):**

Fang, Xing

**Publication date:**

2016

**Permanent link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010793699>

**Rights / license:**

In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

DISS. ETH NO. 23688

# **A FUNDAMENTAL RESEARCH ON COLD MIX ASPHALT MODIFIED WITH CEMENTITIOUS MATERIALS**

A thesis submitted to attain the degree of  
**DOCTOR OF SCIENCES** of ETH ZURICH  
(Dr. sc. ETH Zurich)

Presented by  
**XING FANG**  
M.Sc. in Building Materials and Engineering  
Wuhan University of Technology

Born on 13.06.1986  
Citizen of China

Accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. Pietro Lura, examiner  
Prof. Dr. Alvaro Garcia, co-examiner  
Prof. Dr. Manfred Partl, co-examiner  
Prof. Dr. Terhi Pellinen, co-examiner  
Prof. Dr. Gabriele Tebaldi, co-examiner

2016

## Abstract

In this thesis, cold mix asphalt modified with cementitious materials has been investigated in a fundamental perspective to gain insight into how the performance of cold mix asphalt can be improved.

In part I of this thesis, general understanding of cold mix asphalt using bitumen emulsion as binder and using cement as admixture (CBEA: Cement Bitumen Emulsion Asphalt) developed from mechanical property measurements provided possibilities to study the behavior of cement in CBEA. Although CBEA is thought to be a promising substitute for hot mix asphalt (HMA) because of its low environmental impact and cost-effectiveness, the disadvantages of this material are obvious, since it takes a long time to reach its full strength and the understanding of its hardening mechanisms is still inadequate. For these reasons, the study presented in part I of this thesis aims at accelerating the development of mechanical properties of CBEA while at the same time gaining a deeper understanding of the role of cement in CBEA. With this purpose, cold mix asphalt mixtures with cationic and anionic emulsions and different types of cement (ordinary Portland, calcium sulfoaluminate and calcium aluminate cement) were studied by means of isothermal calorimetry, measurements of water evaporation and Marshall tests. The results indicate that both anionic and cationic bitumen emulsions may affect the initial hydration rates of the cements used but have no significant influence on their degree of hydration after a few days. The addition of calcium sulfoaluminate and calcium aluminate cement to CBEA leads to mechanical properties after 1 day-curing similar to those obtained with Portland cement after 1 week-curing. Cement hydration dominates the strength gain, especially for rapid-hardening cements, and the type of cement influences both the amount of bound water and the rate of water evaporation from the CBEA.

Based on the studies in part I, the aim of part II of this thesis is to understand the influence of cement on bitumen emulsion breaking. In particular, the focus is on the influence of cement on the rheology and stability of anionic bitumen emulsions. With this purpose, an anionic bitumen emulsion blended with various amounts of cement and limestone filler was studied by means of a Brookfield viscometer. Optical microscopy was used for investigating the breaking of the bitumen emulsion and the morphology of bitumen droplets in the presence of cement and filler. The results indicate that, unlike limestone filler, which has no significant influence on stability of anionic bitumen emulsion, cement causes flocculation and partial coalescence of bitumen emulsions. The gelation of cement-bitumen emulsion blends appears to be caused by the interaction between cement particles and emulsifiers. While a decrease of the pH would lower the solubility of the emulsifiers, this is not a concern since cement dissolution actually increases the pH.

Part III studied the interaction between cement and rosin emulsifiers and identified the breaking mechanism of rosin-emulsified anionic bitumen emulsion in the presence of cement. Experiments showed that when adding filler into rosin, the rosin concentration was not significantly changed and  $\text{Ca}^{2+}$  was not detected. However, adding  $\text{CaCl}_2$  and cement into rosin solutions caused a linear decrease in the case of diluted rosin samples and a sharp decrease in concentrated samples. Experiments on both diluted and concentrated rosin solutions were able to exclude adsorption of emulsifier molecules by cement particles. In addition, experimental data indicates that the change in rosin concentration is related to the presence of  $\text{Ca}^{2+}$  ions in the solution. When cement is added into diluted rosin, rosin precipitate and in the filtrate the  $\text{Ca}^{2+}$  ions concentration increase exponentially, which is determined by the solubility product of calcium salt of resin acid. In the case of concentrated rosin, both rosin monomers and micelles are present. Due to the complexation of  $\text{Ca}^{2+}$  by micelles, precipitation does not happen when adding a small amount of cement. As the cement amount increases, complexation of  $\text{Ca}^{2+}$  is saturated and rosin starts to precipitate out of the solution. As a consequence, the rosin concentration shows a sharp decrease.

In addition, a model for the breaking mechanism of anionic bitumen emulsion in the presence of cement was put forward based on understanding of the precipitation behavior. Due to the precipitation of rosin by  $\text{Ca}^{2+}$  released by cement hydration, the double layers of bitumen droplets are destroyed and emulsion flocculate and even coalesce. As a consequence, the viscosity of bitumen emulsion increases, which indicated the increase of interparticle force between bitumen droplets.

Part IV studied the microstructure of freshly mixed cement-bitumen emulsion mastic and cured CBEA mixtures at multiple scales.

X-ray tomography provided very useful and direct information for understanding CBEA. In freshly-mixed cement-bitumen emulsion mastic, a large amount of air bubbles was observed. Images of cured CBEA mixture show that there are large amount of air voids which are left by water evaporating. The air void content of CBEA is much higher than HMA. These air voids are problematic because they indicate that CBEA may suffer from moisture induced deterioration. In addition, large aggregates are well coated and glued by bitumen mastic.

ESEM images performed on polished samples indicate that cement appears to be hydrated and there is no clear difference with the behavior of cement in concrete. Coupled with EDX, bitumen and cement can be identified by elemental analysis. However, sample preparation is time-consuming and difficult.

This research revealed that cement is an indispensable additive for cold mix asphalt. For practice, future study should focus on the mixing stability of bitumen emulsion, which is the critical factor that affects the homogeneity of the mixture. Further study should also focus on durability, volumetric properties, modifier development, etc.

## Sommario

Questa tesi è dedicata a comprendere in maniera fondamentale i conglomerati bituminosi miscelati a freddo con aggiunta di materiali cementizi al fine di migliorare le loro prestazioni.

Nella prima parte di questa tesi, i conglomerati bituminosi miscelati a freddo con aggiunta di materiali cementizi (CBEA dall'acronimo inglese) sono stati studiati dal punto di vista delle proprietà meccaniche e dell'idratazione del cemento aggiunto alla miscela. Anche se i CBEA sono stati sviluppati per fornire un'alternativa al conglomerato bituminoso tradizionale, grazie al loro basso impatto ambientale e rapporto qualità-prezzo, i loro svantaggi sono evidenti, dal momento che occorre molto tempo per sviluppare le loro proprietà meccaniche e la comprensione dei meccanismi di indurimento di questi materiali è ancora incompleta. Per questi motivi, lo studio descritto nella parte I di questa tesi mira ad accelerare lo sviluppo delle proprietà meccaniche dei CBEA e allo stesso tempo a comprendere meglio il ruolo del cemento in questi materiali. A questo scopo, conglomerati bituminosi miscelati a freddo prodotti con emulsioni bituminose contenenti sostanze tensioattive sia anioniche, sia cationiche e diversi tipi di cemento (cemento Portland, cemento solfoalluminoso e cemento alluminoso) sono stati studiati mediante calorimetria isoterma, misure di evaporazione dell'acqua e prove meccaniche (prove di stabilità Marshall). I risultati indicano che le emulsioni bituminose (sia anioniche che cationiche) hanno un certo effetto sulla velocità di idratazione iniziale dei cementi utilizzati ma non hanno alcuna influenza significativa sul loro grado di idratazione a partire da un paio di giorni e a lungo termine. L'aggiunta di cemento solfoalluminoso e alluminoso nei CBEA conferisce proprietà meccaniche dopo un giorno simili a quelle ottenute con cemento Portland dopo una settimana. L'idratazione del cemento domina la resistenza meccanica ottenuta, in particolare per i cementi a rapido indurimento, e il tipo di cemento utilizzato influenza sia la quantità di acqua legata sia la velocità di evaporazione dell'acqua dai CBEA.

Sulla base dei risultati ottenuti nella parte I, l'obiettivo della parte II di questa tesi è stato di comprendere l'influenza del cemento sui meccanismi di rottura delle emulsioni. In particolare, l'attenzione è rivolta all'influenza del cemento sulla reologia e stabilità delle emulsioni bituminose anioniche. A tale scopo, un'emulsione bituminosa anionica è stata miscelata con varie quantità di cemento Portland e filler calcareo e la sua reologia è stata studiata mediante un viscosimetro Brookfield. La rottura dell'emulsione bituminosa e la morfologia delle particelle di bitume in presenza di cemento e filler calcareo sono state visualizzate per mezzo di microscopia ottica. I risultati indicano che, mentre il filler calcareo non influisce in modo significativo sulla stabilità dell'emulsione bituminosa anionica, il cemento provoca flocculazione e parziale coalescenza. La gelificazione di emulsioni bituminose contenenti cemento è causata dall'interazione tra le particelle di cemento e gli emulsionanti. L'interazione tra cemento ed emulsionanti potrebbe non essere dovuta ad un effetto sul pH. Infatti, mentre una diminuzione

del pH abbasserebbe la solubilità degli emulsionanti, la dissoluzione del cemento aumenterebbe il pH dell'emulsione.

La parte III di questa tesi è dedicata allo studio dei meccanismi di interazione tra cemento e emulsionanti a base di colofonia (*rosin* in Inglese), e in particolare ad identificare il meccanismo di rottura di queste emulsioni in presenza di cemento Portland. Una serie di esperimenti hanno potuto dimostrare come l'aggiunta di filler non cambi la concentrazione di colofonia, mentre l'aggiunta progressiva sia di  $\text{CaCl}_2$  sia di cemento causi una diminuzione graduale nella concentrazione di colofonia nel caso di soluzioni diluite e una riduzione importante e improvvisa in soluzioni concentrate. Con esperimenti su entrambe le soluzioni di colofonia (diluite e concentrate) si è potuto escludere l'assorbimento di molecole di emulsionante sulle particelle di cemento. Inoltre, i dati sperimentali indicano che la variazione della concentrazione di colofonia è legata alla presenza di ioni  $\text{Ca}^{2+}$  nella soluzione. Quando il cemento viene aggiunto in soluzioni diluite di colofonia, questa precipita e nel filtrato si osserva un aumento esponenziale della concentrazione di ioni  $\text{Ca}^{2+}$ , il quale è determinato dal prodotto di solubilità del sale di calcio dell'acido di colofonia (in prevalenza acido abietico). Nel caso di soluzioni concentrate di colofonia, sia monomeri di colofonia, sia micelle sono presenti in soluzione. Data la complessazione degli ioni  $\text{Ca}^{2+}$  con le micelle, non si osserva alcuna precipitazione quando si aggiunge una piccola quantità di cemento. Quando la quantità di cemento aumenta, si raggiunge la saturazione nella complessazione di  $\text{Ca}^{2+}$  e la colofonia comincia a precipitare dalla soluzione. Di conseguenza, la concentrazione di colofonia in soluzione mostra una forte diminuzione.

Sulla base della comprensione del comportamento di precipitazione, è stato formulato un modello per il meccanismo di rottura dell'emulsione bituminosa anionica a base di colofonia in presenza di cemento. A causa della precipitazione di colofonia causata da ioni  $\text{Ca}^{2+}$  rilasciati dall'idratazione del cemento, i doppi strati sulle particelle di bitume divengono instabili, e si assiste alla flocculazione delle particelle e alla loro coalescenza. Di conseguenza, la viscosità dell'emulsione bituminosa aumenta, indicando l'incremento della forza interparticellare tra le particelle di bitume.

La parte IV di questa tesi è dedicata allo studio a diverse scale di osservazione, della microstruttura di CBEA sia appena miscelati sia dopo l'indurimento.

Misure di tomografia a raggi X hanno fornito informazioni immediate e molto utili per comprendere la microstruttura dei CBEA. Una grande quantità di bolle d'aria è stata osservata nei CBEA appena miscelati. Immagini di CBEA induriti confermano la presenza inoltre di un numero notevole di pori vuoti, i quali sono i residui dell'evaporazione dell'acqua contenuta nell'emulsione. Il contenuto di pori nel CBEA è molto superiore a quello presente nei conglomerati bituminosi tradizionali. Questi pori possono rappresentare un problema perché indicano che i CBEA potrebbero essere soggetti a deterioramento indotto da infiltrazione di umidità. Un'altra osservazione basata sulle tomografie è che gli inerti più grandi sono ben rivestiti da bitume.

Uno studio al microscopio elettronico eseguito su campioni impregnati di resina epossidica e levigati indicano come il cemento sia idratato e non si osservi nessuna differenza con la morfologia dei prodotti d'idratazione nel calcestruzzo. Combinando le immagini BSE-SEM con

EDX, si può identificare bitume e cemento mediante analisi elementare. Tuttavia, la preparazione dei campioni richiede un notevole investimento di tempo e presenta più difficoltà se paragonata a campioni di calcestruzzo o malte.

Questa ricerca ha rivelato che il cemento è un additivo indispensabile per i conglomerati bituminosi miscelati a freddo. Per le applicazioni pratiche, in futuro la ricerca dovrebbe concentrarsi sulla stabilità delle emulsioni bituminose, essendo questo il fattore critico che determina l'omogeneità della miscela. Ulteriori studi dovrebbero esaminare la durabilità, le proprietà volumetriche, e sviluppare modificatori specifici per queste miscele.